

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Mario Grd

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Mario Grd

Onečišćenje atmosfere emisijom CO₂ iz procesa proizvodnje čelika
elektrolučnim postupkom

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Doc. dr. sc. Ivan Brnardić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – predsjednik

Doc. dr. sc. Ivan Brnardić – član

Doc. dr. sc. Tahir Sofilić – član

Prof. dr. sc. Mirko Gojić – zamjenski član

Sisak, rujan 2015.

ZAHVALA

Mami, na upornom podsjećanju da moram učiti.

Tati, na neizmjernoj podršci i strpljenju tokom mog dugogodišnjeg studiranja.

Mlađoj seki, jer me nije prestigla u studiranju.

Baki, na buđenju za jutarnja predavanja.

Mentoru, doc. dr. sc. Ivanu Brnardiću, na strpljenju, velikoj pomoći i odličnom mentorstvu tokom pisanja završnog rada.

Izvanrednom profesoru, dr.sc. Stjepanu Kožuhu, na savjetima oko završnog rada te smjernicama oko istoga.

Docentu dr.sc. Tahiru Sofiliću, na savjetima kojima sam bio u mogućnosti detaljnije shvatiti problem emisije CO₂ te na ustupljenim materijalima korištenim u ovome radu.

I na kraju, Luciji, jer bez nje ovo ne bi bilo napisano u roku.

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Staklenički plinovi.....	2
2.1. Ugljikov dioksid.....	4
2.2. Metan.....	5
2.3. Dušikov oksid.....	5
2.4. Aerosoli.....	6
3. Kyoto protokol.....	7
3.1. Povijest.....	7
3.2. Cilj i mehanizmi Kyoto protokola.....	7
3.2.1. Međunarodno trgovanje emisijama.....	8
3.2.2. Mehanizam čistog razvoja (eng. <i>Clean Development Mechanism</i>).....	8
3.2.3. Zajednička provedba (eng. <i>Joint Implementation</i> II).....	8
3.3. Kyoto protokol u Republici Hrvatskoj.....	8
4. Propisi Republike Hrvatske vezani uz emisiju CO ₂	10
4.1. Uredba o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u Republici Hrvatskoj.....	10
4.2. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora.....	10
4.3. Uredba o informacijskom sustavu zaštite okoliša	10
4.4. Uredba o jediničnim naknadama, korektivnim koeficijentima i pobližim kriterijima i mjerilima za utvrđivanje naknade na emisiju u okoliš CO ₂	11
4.5. Uredba o dražbi emisijskih jedinica stakleničkih plinova.....	11
4.5.1. EU trgovanje.....	12
4.6. Emisije CO ₂ za Republiku Hrvatsku.....	12
5. Čeličane i CO ₂	13
5.1. Povijest elektrolučnih peći.....	13
5.2. Elektrolučna peć u proizvodnji čelika.....	14
5.3. Proizvodni postupak elektrolučnih peći.....	15
6. Primjer emisije CO ₂ elektrolučnim postupkom proizvodnje čelika u čeličani Sisak.....	17
6.1. Opis procesa.....	17
6.2. Izračun CO ₂ za dani primjer.....	19
7. Moderna kontrola otpadnih plinova.....	22
7.1. Sustav direktnog hvatanja otpadnih plinova.....	22
7.2. Hlađenje plina.....	23
7.3. Kontrola sekundarne emisije.....	24
7.3.1. Krovni odsisi.....	24
7.3.2. Kućišta peći.....	24
7.4. Postupak trajnog vezanja CO ₂ u karbonate (Ca,Mg)CO ₃ pomoću troske iz elektročeličane.....	25
7.5. Izdvajanje i spremanje CO ₂	25
7.6. Biomasa.....	25
7.7. Ostali faktori koji mogu utjecati na smanjenje CO i CO ₂	26
8. Zaključak.....	27
9. Literatura.....	28

Popis slika

1. Slika 1. Refleksija zračenja bez atmosfere [1].....	2
2. Slika 2. Refleksija zračenja s atmosferom [1].....	3
3. Slika 3. Savijanje CO ₂ uslijed apsorbiranja zračenja [2].....	3
4. Slika 4. Emisija stakleničkih plinova u SADu [4].....	4
5. Slika 5. Koncentracija CO ₂ u atmosferi (1750. - 2010. god.) [7].....	5
6. Slika 6. Tipovi aerosolnih čestica [9].....	6
7. Slika 7. Presjek i gornji pogled elektrolučne peći [26].....	14
8. Slika 8. Izlijevanje čelika iz elektrolučne peći [28].....	17
9. Slika 9. Osnovne faze procesa proizvodnje čelika.....	18
10. Slika 10. Shema sustava direktnog hlađenja otpadnih plinova [30].....	22
11. Slika 11. Sustav direktnog hlađenja otpadnih plinova [30].....	23
12. Slika 12. Shematski prikaz smještaja krovnih odsisa [30].....	24
13. Slika 13. Prikaz kućišta peći [30].....	25

Popis tablica

1. Tablica 1. Rang lista država s obzirom na količinu emitiranog CO ₂ . [6].....	5
2. Tablica 2. Dodatak B Kyoto protokola [16].....	9
3. Tablica 3. Godišnja kvota emisija CO ₂ u tonama za neke gospodarske objekte u Republici Hrvatskoj [22].....	12
4. Tablica 4. Vrijednosti nekih osnovnih pokazatelja rada tijekom razvoja ELP [25].....	14
5. Tablica 5. Izvori emisija CO ₂ iz ELP postrojenja čeličane za 2010. godinu [29].....	18
6. Tablica 6. Podaci o potrošnje, varijablama potrošnje prirodnog plina i potrošnji sirovina [29]	20

SAŽETAK

Staklenički plinovi (ugljikov dioksid, metan, dušikov oksid, fluorirani plinovi) su plinovi koji apsorbiraju te re-emitiraju infracrveno zračenje prema Zemlji. Povećanje koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi antropogenim djelovanjem dovelo je do potpisivanja Kyoto protokola čiji je cilj stabilizacija koncentracije stakleničkih plinova do razine koja će spriječiti štetni antropogeni utjecaj na klimu. Pošto je metalurška industrija jedna od glavnih emitera stakleničkih plinova, a kako je za proizvodnju željeza, odnosno čelika potrebna velika količina energije ključno je smanjiti emisiju plinova, bilo zbog emisija koje nastaju izgaranjem fosilnih goriva ili emisija koje nastaju samim postupkom proizvodnje željeza odnosno čelika, u tim industrijskim procesima.

Ovaj rad se bazira na jednom od procesa proizvodnje čelika – proizvodnja čelika elektrolučnim postupkom te je u njemu naveden opis procesa kao i mogućnosti, tj. tehnologije koje bi se mogle primijeniti u tome postupku s ciljem smanjenja emisija CO₂. Uz to u radu je dan primjer koji objašnjava korištenje CO₂ mehanizama, omogućenih državama potpisnicama Kyoto protokola, sa svrhom stvaranja kapitala smanjenjem emisija CO₂.

Ključne riječi: staklenički plinovi, CO₂, čeličana, elektrolučna peć, Kyoto protokol

Atmospheric pollution by CO₂ emission from the steel production by electric arc furnace process

ABSTRACT

Greenhouse gas (carbon dioxide, methane, nitrogen dioxide, fluorinated gases) are gasses which absorb and re-emit infrared radiation toward planet Earth. Increase in concentration of greenhouse gas in atmosphere lead to signing the Kyoto Protocol which main goal is stabilization of greenhouse gas concentrations in the atmosphere at a level that would prevent dangerous anthropogenic human induced interference with the climate system. Since metallurgy is one of the main emitters of a greenhouse gas, due to its emission from combustion of fossil fuels or emissions regarding a process of production of iron/steel itself, it is crucial to reduce its emission of CO₂.

This paper is based on one of the process use for producing the steel – production in electric arc furnace and it gives a detailed description of mentioned process as well as technologies which can reduce its emission of CO₂. It also gives an example explaining benefits from reducing emission of CO₂ using mechanisms given by Kyoto Protocol.

Keywords:Greenhouse Gas, CO₂, Steel Mill, Electric Arc Furnance, Kyoto Protocol

1. Uvod

Staklenički plinovi su plinovi koji apsorbiraju infracrveno zračenje odbijeno od Zemljine površine te ga re-emitiraju natrag na Zemlju. Pod stakleničke plinove ubrajamo ugljikov dioksid, metan, dušikov oksid, fluorirani plinovi. Uz njih, postoje molekule sličnih karakteristika koje nazivamo aerosolima.

Zahvaljujući antropogenom utjecaju – emitirajući dodatni CO₂, a istovremeno onemogućavajući njegovo prirodno razlaganje (uništavanjem ekosustava i deforestacijom) vidljiv je značajan porast koncentracije CO₂ u atmosferi. Danas je CO₂ primarni staklenički plin emitiran ljudskim djelatnostima, a glavna ljudska aktivnost koja emitira CO₂ je izgaranje fosilnih goriva (koks, prirodni plin, ulje) s ciljem dobivanja energije. Povećanje koncentracije CO₂ u atmosferi dovelo je do potpisivanja Kyoto protokola s ciljem stabilizacije koncentracije stakleničkih plinova do razine koja će spriječiti štetni antropogeni utjecaj na klimu. Jedna od potpisnica tog protokola je i Republika Hrvatska koja se obvezala na smanjenje emisije CO₂ s obzirom na referentnu godinu (1990.) za otprilike 5%.

Proces proizvodnje čelika je energetski zahtjevan proces. Postoji dva osnovna načina proizvodnje čelika: proizvodnja čelika u integralnim željezarama i pretaljivanje čeličnog otpada bez ili s nekim od proizvoda direktne redukciju. Čelični otpad je primarna sirovina u procesu proizvodnje čelika elektrolučnim postupkom. To je postupak koji, umjesto izgaranja fosilnih goriva koristi električnu energiju koju putem elektrode dovodi do sirovine. Proces se sastoji od nekoliko koraka: obrada sirovih materijala, njihova prerada (ako je potrebno) i skladištenje, punjenje peći, elektrolučno taljenje uloška, odvajanje troske, uzorkovanje i korekcijske aktivnosti, izdvajanje troske, izlijevanje taline. Svaki od ovih procesa emitira određene količine CO₂.

Pošto metalurška industrija ispušta stakleničke plinove, i kako je za proizvodnju čelika potrebna velika količina energije ključno je smanjiti emisiju plinova, bilo zbog emisija koje nastaju izgaranjem fosilnih goriva ili emisija koje nastaju samim postupkom proizvodnje čelika, u tim industrijskim procesima. Ovaj rad se bazira na jednom od procesa proizvodnje čelika – proizvodnja čelika elektrolučnim postupkom te daje opis navedenog procesa s proračunom emisije CO₂ kao i mogućnosti, tj. tehnologije koje bi se mogle primijeniti u tome postupku s ciljem smanjenja emisija CO₂. Pokazano je kako korištenjem CO₂ mehanizama koji su proizašli Kyoto protokolom možemo ostvariti dodatnu vrijednost proizvoda, tj. stvoriti dodatni kapital kroz smanjenje emisija CO₂.

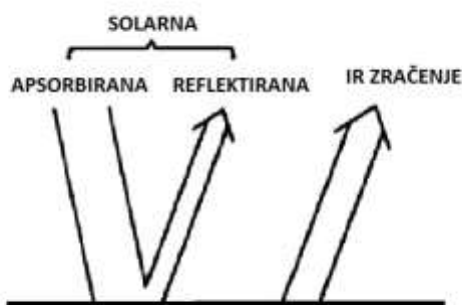
Neke od tehnologija kojima bi se smanjila emisija otpadnih plinova su: sustav direktnog hvatanja otpadnih plinova, hlađenje plina, uvođenje krovnih isisa, uvođenje kućišta peći, postupak trajnog vezanja CO₂ u karbonate pomoću troske iz elektročeličane te korištenje biomase za energetske svrhe.

2. Staklenički plinovi

Sunce emitira radijaciju u ultraljubičastom (UV), vidnom (VIS) i infracrvenom području (IR) elektromagnetskog spektra i kada zračenje dosegne planetu Zemlju, dio se odbija natrag u svemir dok se dio apsorbira u Zemljinoj atmosferi. Taj apsorbirani dio zagrijava Zemlju što u konačnici rezultira emisijom dijela Zemljine energije natrag u svemir. Zemlja i njezina atmosfera se zagrijava radijacijom kratke valne duljine s konstantnom stopom od $S_0(1-\alpha)/4$, gdje je S_0 solarna konstantna, α je dio reflektiranog zračenja Zemlje i njene atmosfere, a faktor 4 opisuje sferičnu geometriju Zemlje. To kratko valno zračenje mora biti u ravnoteži s emisijom zračenja duge valne duljine (infracrveno i ultraljubičasto zračenje) prema svemiru. Stupanj hlađenja dan je izrazom σT_e , gdje je σ Stefanova konstanta, a T_e je efektivna temperature zračenja sistema. To u konačnici daje izraz [1]:

$$[S_0(1-\alpha) / 4] = \sigma T_e \quad (1)$$

Frekvencija kojom bilo koji objekt emitira energiju ovisi o temperaturi, a pošto je Zemljina temperatura znatno niža od Sunčeve, Zemlja emitira energiju na manjoj frekvenciji i dužoj valnoj duljini – u području infracrvenog elektromagnetnog spektra. Stanje ravnoteže je postignuto kada Zemlja apsorbira i emitira jednaku količinu energije u isto vrijeme te bi u takvim uvjetima temperatura površine Zemlje bila oko -17°C što znači da život kakvog poznajemo ne bi bio moguć. Međutim, infracrveno zračenje emitirano od Zemlje može biti apsorbirano plinovima iz troposfere te re-emitirano u svim smjerovima, od kojih je za nas najzanimljiviji onaj prema površini Zemlje, tzv. „efekt staklenika“. Taj efekt nužan je za održavanje života na Zemlji, no zbog povećane emisije otpadnih plinova, što zbog razvoja industrije, što zbog prirodnih pojava, mogao bi postati upravo suprotno. Plinovi koji apsorbiraju te re-emitiraju infracrveno zračenje prema Zemlji nazivaju se staklenički plinovi. Na slikama 1 i 2 su prikazane refleksije zračenja sa i bez atmosfere.

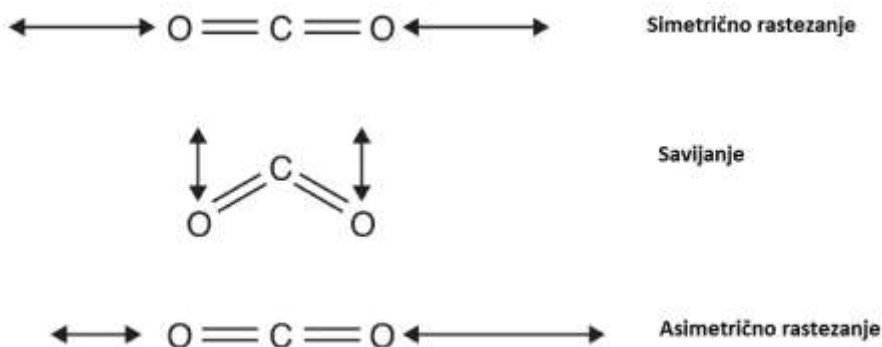


Slika 1. Refleksija zračenja bez atmosfere [1]



Slika 2. Refleksija zračenja s atmosferom [1]

Kada molekule dolaze u doticaj s UV zračenjem, energija koju apsorbiraju može pokidati kemijske veze. Infracrveno zračenje nije toliko snažno te kada ono dođe u doticaj s molekulama ono uzrokuje njihovu energičniju vibraciju. Ako vibracija uzrokuje promjenu dipolnog momenta, molekule će apsorbirati infracrveno zračenje, a kod nekih molekula, kao kod kisika, gdje je molekula simetrična i nema dipolni moment, neće doći do apsorpcije infracrvenog zračenja. Ako je simetrija narušena prisustvom dva različita atoma, kao kod CO i NO, molekule počinju imati sposobnost apsorpiranja infracrvenog zračenja. Ove molekule su jako reaktivne te je njihova koncentracija u atmosferi izuzetno mala da bi mogle bitno utjecati na efekt staklenika. Molekule sa 3 ili više atoma sadrže više od jedne kemijske veze, npr. molekula CO₂ koja je orijentirana u ravnoj liniji s ugljikom u sredini. Kisik privlači elektrone više nego ugljik, no zbog toga što postoje dva atoma kisika koja jednako privlače elektrone s obje strane, molekula nema stalnu asimetriju električnog polja (dipolni moment). Molekula CO₂ vibrira na 3 načina (slika 3), a najvažniji način vibracije, s klimatskog stajališta, je svijajuće vibriranje. Kada je molekula CO₂ savijena, kisik, noseći negativan naboj, se „njiše“ s jedne strane molekule na drugu te takva vibracija apsorbira i emitira infracrveno zračenje.

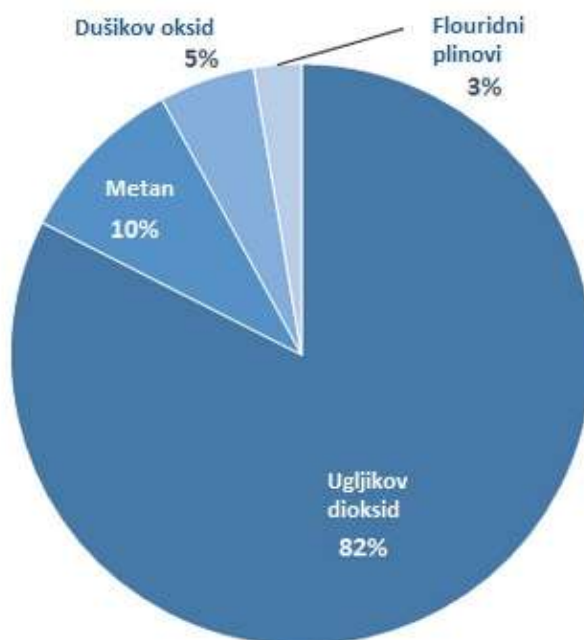


Slika 3. Savijanje CO₂ uslijed apsorpiranja zračenja [2]

Plinovi koji najviše utječu na „efekt staklenika“ su:

1. Ugljikov dioksid,
2. Metan,
3. Dušikov oksid,
4. Fluorirani plinovi [3].

Jedna od zemalja s velikim utjecajem stakleničkih plinova u svijetu je SAD, a na slici 4 je prikazan pregled stakleničkih plinova koji se emitiraju u SAD-u.



Slika 4. Emisija stakleničkih plinova u SAD-u [4]

2.1. Ugljikov dioksid, CO₂

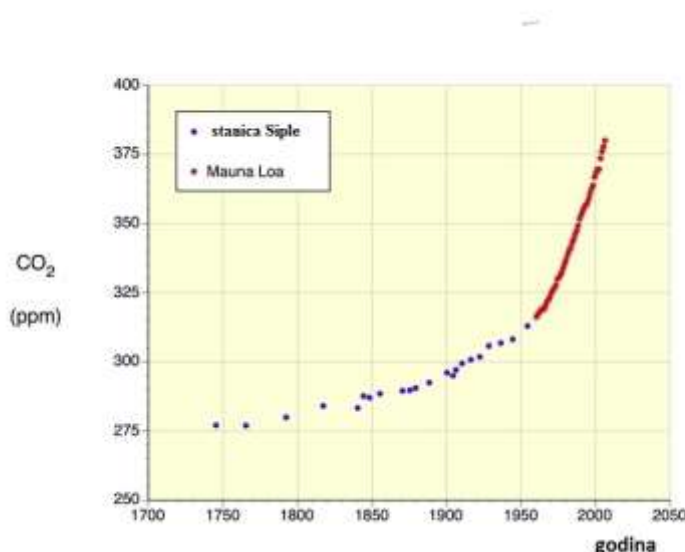
Oduvijek je bila prisutna uravnotežena razmjena ugljika između atmosfere, oceana i zemlje putem različitih organizama koji obitavaju na planeti Zemlji. Utjecajem ljudskih aktivnosti – emitirajući dodatni CO₂, a istovremeno onemogućavajući njegovo prirodno razlaganje (uništavanjem ekosustava i deforestacijom) pridonijelo je porastu njegove koncentracije u atmosferi. Prije 18. st. koncentracija CO₂ bila je oko 280 ppma te je ona u zadnjih 300-400 godina skočila na oko 390 ppma. Glavni razlog ovakvog naglog porasta koncentracije CO₂ u atmosferi je industrijska revolucija [5] te na emisije stakleničkih plinova prilikom izgaranja fosilnih goriva otpada oko 65% CO₂ dodanog atmosferi. Ostalih 35% uzrokovan je deforestacijom i konvertiranjem biljnih ekosustava u manje produktivne, sa stajališta mogućnosti pohranjivanja CO₂, poljoprivredne sustave. Prirodni ekosustavi mogu pohraniti 20-100 puta više CO₂ nego što to mogu poljoprivredni sustavi.

Danas je CO₂ primarni staklenički plin emitiran ljudskim djelatnostima, a glavna ljudska aktivnost koja emitira CO₂ je izgaranje fosilnih goriva (koks, prirodni plin, ulje) s ciljem dobivanje energije ili za transport. U SAD-u, oko 37% emisije stakleničkih plinova otpada na proizvodnju električne energije pošto je tamo električna energija primarni izvor energije za brojne industrije i kućanstva i pošto se električna energija većinom dobiva iz različitih vrsta fosilnih goriva, količina emisije stakleničkih plinova će biti specifična za određeni proces (sagorijevanje koksa će emitirati više CO₂ od sagorijevanja prirodnog plina). Drugi glavni izvor emisije CO₂ otpada na transport, točnije na sagorijevanje goriva (benzina, dizela, kerozina) kako bi se transportirali ljudi ili roba. Na to otpada oko 31% ukupno emitiranog CO₂. Na ostalu industriju (metalurgija, farmacija, građevina) otpada oko 15 % emisije CO₂.

U tablici 1 je dana rang lista država s obzirom na količinu emitiranog CO₂ a na slici 5 je prikazan porast količine CO₂ u zadnjih 260 godina.

Tablica 1. Rang lista država s obzirom na količinu emitiranog CO₂ [6]

Rang	Država	Količina emitiranog CO ₂ , kt
1.	Kina	2259856
2.	SAD	1481608
3.	Rusija	547811
4.	Japan	474714
75.	BiH	8488
81.	Hrvatska	5695
86.	Slovenija	4180



Slika 5. Koncentracija CO₂ u atmosferi (1750. - 2010. god.) [7]

2.2. Metan

Globalno, oko 60% ukupne emisije CH₄ otpada na emisiju uzrokovanu ljudskim djelatnostima. Najviše emisije metana dolazi iz petrokemijske industrije. Pošto je metan jedan od primarnih komponenti prirodnog plina, tokom eksploatacije, prerade i distribucije tog prirodnog plina često dolazi do nekontrolirane i neželjene emisije metana u atmosferu. Pošto znatna emisija metana dolazi i od životinja, također se smatra da je stočarstvo veliki onečišćivač metanom upravo zbog uzgoja velike količine domaćih životinja.

2.3. Dušikov oksid

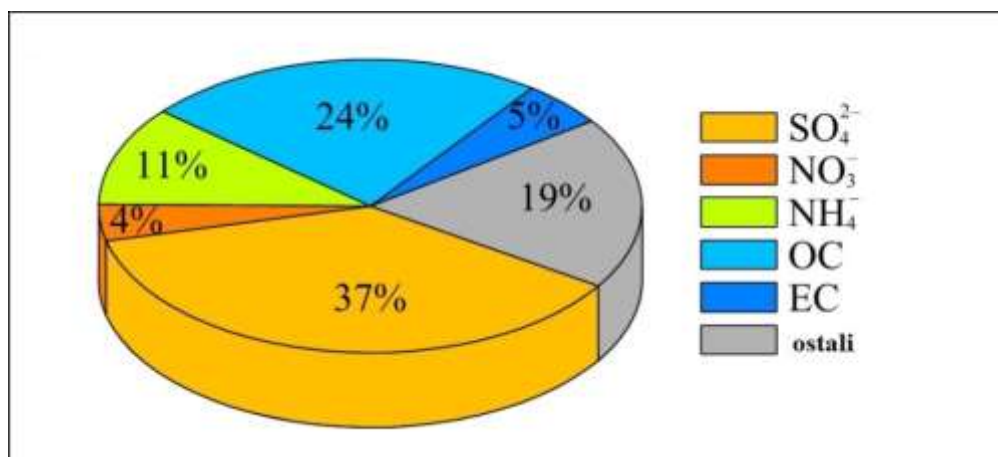
Dušik, kao i ugljik, kruži prirodom te postoji mnogo prirodnih izvora dušika. Zbog djelovanja ljudskih aktivnosti, emisija dušika se povećala te danas 40% ukupne emisije otpada na ljudsku aktivnost, a najveća emisija je prisutna u poljoprivredi, zbog korištenja dušika u umjetnim gnojivima i prilikom izgaranja fosilnih goriva prilikom transporta.

2.4. Aerosoli

Na „efekt staklenika“ osim plinova mogu utjecati i aerosoli koji su kombinacija krutih i tekućih čestica, a u obliku disperzne faze se nalaze u Zemljinoj atmosferi te imaju mogućnost apsorpiranja i reflektiranja Sunčevog zračenja. Oni, zbog svoje velike reaktivnosti, pogoduju mnogim kemijskim procesima, od kojih su najznačajniji oni koji vode prema uništenju ozonskog omotača. Postoje mnoge vrste aerosola, od kojih tri vrste bitno utječu na klimu:

1. Vulkanski aerosoli – nastaju nakon vulkanske erupcije stvarajući sloj u stratosferi te se taj sloj većinom sastoji od sumpornog dioksida koji se kasnije konvertira u kapljice sumporne kiseline. Takav sloj se, djelovanjem vjetra, kreće Zemljinom atmosferom, reflektirajući Sunčeve zrake, direktno utječući na klimu;
2. Pustinjska prašina – nastaju djelovanjem vjetra na pustinjskim površinama koji podiže prašinu u zrak, koja sadrži različite minerale, te je u obliku sitnih krutih čestica odnosi u atmosferu. Te krute čestice imaju sposobnost apsorpiranja i reflektiranja Sunčevih zraka;
3. Antropogeni aerosoli – nastaju antropogenim aktivnostima, primarno sagorijevanjem koksa i prirodnih plinova. Ovakvim aktivnostima dolazi do velikog ispuštanja štetnih plinova, najviše sumporovog oksida koji je jedan od glavnih uzročnika stvaranja sloja aerosola. Na slici 6 moguće je vidjeti udio plinova od kojih nastaju aerosoli [8].

Dodatna refleksija, uzrokovana porastom koncentracije aerosola u atmosferi ima veliki utjecaj na klimatske promjene te oni direktno i indirektno djeluju na klimu. Direktni učinak bio bi refleksija Sunčevog zračenja nazad u svemir dok indirektni učinak bi bila njihova mogućnost modificiranja veličine čestica oblaka, direktno mijenjajući način na koji oblaci reflektiraju i apsorpiraju Sunčevo zračenje. To bi u konačnici značilo da premda primarno utječu na globalno zahlađenje Zemlje, isto tako mogu imati i indirektni utjecaj na „efekt staklenika“.



Slika 6. Tipovi aerosolnih čestica [9]

3. Kyoto protokol

3.1. Povijest

Svante Arrhenius (1859. – 1927.) je bio švedski znanstvenik, koji je prvi upozorio da izgaranje fosilnih goriva direktno utječe na globalno zatopljenje. Pretpostavio je da će poduplavanje tadašnje koncentracije CO₂ dovesti do povećanja temperature Zemljine površine za 5 °C. Nažalost, tada se smatralo da ljudske aktivnosti ne utječu tolikom mjerom na povećanje temperature površine planete Zemlje te je njegovo istraživanje zapostavljeno. No, razvitkom infracrvene spektroskopije čijom su se primjenom mogli dobiti točniji rezultati mjerenja emitiranja radijacije zraka dugih valnih duljina utvrđeno je da su ljudske aktivnosti odgovorne za povećanje temperature površine planete Zemlje. Vrlo precizno mjerenje koncentracije CO₂ u atmosferi proveo je Charles David Keeling 1958. g., a mjerenje se provodilo na vrhu Mauna Loa, Hawaii, na visini od 4000 m u cilju izolacije mjerenja od industrijskog zagađenja te pokazala koliko priroda emitira CO₂ u atmosferu. No, s obzirom na poznavanje prirodnih procesa, dobiveni rezultati su ukazali da se i na tako izoliranom prostoru povećala koncentracija CO₂. Koristeći te rezultate te ih uspoređujući s ostalim mjerenjima, posebice onima na Antartici, bilo je moguće odrediti porast koncentracije CO₂ tijekom industrijske revolucije. Dobiveni rezultati su bili zabrinjavajući, koncentracija CO₂ se povećala u razdoblju od 40 godina (1958. -1998.) s 316 ppma na 369 ppma. Dokazan je porast od oko 30%, tj. povećanje temperature površine planeta Zemlje od oko 6 °C [10]. Tek je 1988. godine ustanovljeno da je klima postala toplija te se prihvatila teorija o postojanju stakleničkih plinova što je dovelo do razvijanja organizacije *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), čija je svrha predviđanje utjecaja stakleničkih plinova Zemlje s obzirom na dane klimatske modele. Polako razvijanje svijesti o problemima koje globalno zatopljenje može izazvati dovelo je do potpisivanja međunarodnog ekološkog sporazuma, *United Nations Framework Convention on Climate Change* s ciljem stabilizacija emisije stakleničkih plinova do razine koja će spriječiti antropogeni utjecaj na promjenu klime, a taj sporazum je doveo do potpisivanja Kyoto protokola.

Kyoto protokol je međunarodni sporazum kojim se članice obvezuju na smanjenje emisije stakleničkih plinova pod pretpostavkom da globalno zatopljenje postoji te da je ono uzrokovano ljudskim aktivnostima (emisijom štetnih plinova industrijom). Sporazum je potpisan u Kyotu, Japan, 11.12.1997. godine, a stupio je na snagu 16.02.2005 [11].

3.2. Cilj i mehanizmi Kyoto protokola

Glavni cilj ovog protokola je stabilizacije koncentracije stakleničkih plinova do razine koja će spriječiti štetni antropogeni utjecaj na klimu. Period prvog obvezivanja počeo je 2008. godine te je trajao sve do 2012.g., a njime su se 37 industrijaliziranih zemalja te Europska unija obvezale na smanjenje emisije stakleničkih plinova (CO₂, NO₂, CH₄, SF₆) te dvije grupe plinova (HFC, PFC) za otprilike 5% s obzirom na referentnu godinu (većinom 1990.g). Kako bi se smanjila emisija štetnih plinova, primarno CO₂, Kyotovim protokolom su ponuđena 3 mehanizma kojima se države koje su pristupile mogu služiti:

1. Međunarodno trgovanje emisijama
2. Mehanizam čistog razvoja (eng. *Clean Development Mechanism*, CDM)
3. Zajednička provedba (eng. *Joint Implementation*, JI)

Drugi period obvezivanja je počeo 2013. godine te će trajati do 2020. te su se u tom periodu zemlje obvezale na smanjenje emisije stakleničkih plinova od 18% s obzirom na referentnu godinu (1990.).

3.2.1. Međunarodno trgovanje emisijama

Članice koje su se obvezale Kyoto protokolom su prihvatile ciljeve limitiranja ili reduciranja emisija CO₂ (Aneks B Kyoto protokola). Ti ciljevi su izraženi kao stupnjevi dozvoljenih emisija ili "dodjeljenih količina" tokom perioda 2008. – 2012., a dozvoljene emisije su podijeljene u „dodjeljene količinske jedinice“ (eng. *Assigned amount unit, AAU*). Tržište emisijom, koje je obrazloženo člankom 17. Kyoto protokola, dozvoljava zemljama koje imaju višak jedinica, te ako su ispod granice emisija koje im zadaje Kyoto protokol, prodavanje tih jedinica zemljama koje su prekoračile svoj limit. Pošto je CO₂ osnovni staklenički plin, često se govori o tržištu ugljikom izravno misleći na sve stakleničke plinove. Uz ugljik, postoje i druge sirovine kojima je dozvoljeno trgovati:

- a) RMU – često vezana za aktivnosti slične deforestaciji,
- b) ERU (eng. *An emission reduction unit*) – generirana projektom zajedničke implementacije,
- c) CER (eng. *Certified emission reduction*) – generirana mehanizmom čistog razvoja [12].

3.2.2. Mehanizam čistog razvoja (eng. *Clean Development Mechanism, CDM*)

Mehanizam čistog razvoja definiran člankom 12. Kyoto protokola, omogućuje zemljama s limitiranom emisijom ili smanjenom emisijom implementaciju projekata smanjenja emisija zemlji u razvoju. Takvi projekti mogu dobiti CER kredite, koji su ekvivalent 1 t emitiranog CO₂ [12].

3.2.3. Zajednička provedba (eng. *Joint Implementation, JI*)

Zajednička provedba definirana člankom 6. Kyoto Protokola, omogućuje zemlji s ograničenom ili smanjenom emisijom zarađivanje ERU kredita. Ovaj mehanizam omogućuje članicama fleksibilan i efikasan način ostvarenja svojih obaveza uz povoljna strana ulaganja i tehnologija [14].

3.3. Kyoto protokol u Republici Hrvatskoj

Republika Hrvatska je potpisala Kyoto sporazum 11.03.1999. koji je počeo djelovati 28.08.2007. godine. U dokumentu *Nacrt prijedloga zakona o potvrđivanju izmjenu iz Dohe Kyotskog protokola uz okvirnu konvenciju Ujedinjenih Naroda o promjeni klime, s nacrtom konačnog prijedloga zakona* su navedeni izvori emisija stakleničkih plinova te obveze država u svrhu smanjenja istih.

„Prema *Izmjeni iz Dohe, Europska unija, njezine države članice i Island obvezuju se ograničenjem svoje prosječne emisije stakleničkih plinova u razdoblju od 2013. -2020. godine na 80% svojih emisija u odnosu na razinu u baznoj godini, uglavnom 1990. godini. Ta*

je obveza u skladu sa zaključcima Vijeća 12. ožujka 2012. godine u kojem je navedeno da se zajedničke obveze Europske unije, njezinih država članica i Islanda treba temeljit na klimatski energetsom paketu te da obveze smanjenja emisija pojedinačnih država članica u drugom obvezujućem razdoblju Kyoto protokola „ne prelazi njihove obveze usuglašene u zakonodavstvu Europske unije“. Smanjenje emisija provodi se putem sistema trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova Europske unije, utvrđenim Direktivom 2003/87/EZ kojom se utvrđuje sustav trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova unutar Zajednice...“.

„Najveći doprinos emisiji stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj daje sektor energetika, u 2012. godini 71,6%, slijedi poljoprivreda 12,7%, industrijski procesi 10,8%, gospodarenje otpadom 4,3% i uporaba otapala i ostalih proizvoda 0,6%...“

„U Republici Hrvatskoj je zabilježen snažan pad emisija stakleničkih plinova u razdoblju 2008. -2012. Godina. Emisija svih stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj je iznosila 26,4 milijuna tona CO₂ ekvivalenta u 2012. godini što je 17,3% niže u odnosu na 1990. godinu. Potrebno je naglasiti da je smanjenje emisija u znatnoj mjeri doprinijela i gospodarska kriza...“

„Očekivani prihod od prodaje emisijskih jedinica je, na temelju proračuna emisijskih jedinica za Republiku Hrvatsku, pretpostavki o kretanju cijena te zakonskim odredbama o raspodjeli sredstva, za razdoblje 2014. – 2016., procijenjeno okvirno 688.000.000 HRK“ [15].

U tablici 2 je prikazan izvadak iz Dodatak B Kyoto protokola. U njemu je prikazano na koliko smanjenje emisije stakleničkih plinova su se obvezala države, uključujući Republiku Hrvatsku.

Tablica 2. Dodatak B Kyoto protokola [16]

Stranka	Količinska obveza ograničenja ili smanjenja emisija (2008.-2012.) (postotak bazne godine ili razdoblja)	Količinska obveza ograničenja ili smanjenja emisija (2013.-2020.) (postotak bazne godine ili razdoblja)	Referentna godina	Količinska obveza ograničenja ili smanjenja emisija (2013.-2020.) (izraženo kao postotna vrijednost referentne godine)
Australija	98	99,5	2000.	98
Austrija	92	80 ⁴	NP	NP
Belgija	92	80 ⁴	1990.	NP
Bugarska	92	80 ⁴	1990.	NP
Europska Unija	92	80 ⁴	1990.	NP
Hrvatska	95	80 ⁶	1990.	NP

4. Propisi Republike Hrvatske vezani uz emisiju CO₂

4.1. Uredba o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u zraku u Republici Hrvatskoj

Ovom Uredbom [17] propisuju se određene onečišćujuće tvari u zraku koje uzrokuju nepovoljne učinke zakiseljivanja, eutrofikacije i fotokemijskog onečišćenja, njihova emisijska kvota za određeno razdoblje u Republici Hrvatskoj i način izračivanja godišnjih proračuna emisija. U cilju poboljšanja zaštita okoliša i ljudskog zdravlja od rizika nepovoljnih učinaka zakiseljivanja, eutrofikacije i fotokemijskog onečišćenja te ostvarenja dugoročnih ciljeva kojima se postiže ne prekoračivanje kritičnih opterećenja i kritičnih razina.

Uredbom su izraženi privremeni ciljevi zaštite okoliša:

- a) zakiseljivanje je potrebno smanjiti za minimalno 50%,
- b) izloženost prizemnom ozonu potrebno smanjiti za dvije trećine u odnosu na 1990. godinu,
- c) izloženost prizemnom ozonu je također potrebno smanjiti za jednu trećinu u odnosu na 1990. godinu.

Praćenje emisija onečišćujućih tvari ostvaruje se:

- a) proračunom emisija onečišćujućih tvari,
- b) izvješćem o godišnjim emisijama onečišćujućih tvari,
- c) izvješćem o provedbi politike i mjera za smanjenje emisija onečišćujućih tvari.

4.2. Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora

Ovom su se Uredbom [18] propisivale granične vrijednosti emisija onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnih izvora te njihovo praćenje i vrednovanje, način smanjivanja emisija onečišćujućih tvari u zrak, način i rok dostave izvješća o emisijama Agenciji za zaštitu okoliša. Nadalje, određivala se granična vrijednost emisija (GVE), tj. najveće dopušteno ispuštanje onečišćujućih tvari u zrak iz nepokretnog izvora. To ispuštanje se utvrđuje mjerenjem (povremeno, privremeno, kontinuirano, posebno) i izračunavanjem emisije. U članku 35. i članku 36. su prikazane GVE kod tehnološkog postupka lijevanja željeza i tehnološkog postupka dobivanja čelika.

4.3. Uredba o informacijskom sustavu zaštite okoliša

Ovom Uredbom [19] se propisuje način rada te oblik i vođenje informacijskog sustava zaštite okoliša te način i rok za dostavu informacija o okolišu. On je niz međusobno povezanih elektroničkih podataka o stanju okoliša.

4.4. Uredba o jediničnim naknadama, korektivnim koeficijentima i pobližim kriterijima i mjerilima za utvrđivanje naknade na emisiju u okoliš ugljikovog dioksida

Uredba [20] propisuje iznos jedinične naknade, korektivni koeficijente i pobliže kriterije i mjerila za utvrđivanje naknade na emisiju CO₂. Iznos naknade na emisiju CO₂ izračunava se prema izrazu:

$$N = N_1 \times E \times k_k \quad (2)$$

u kojem je:

N – iznos naknade na emisiju CO₂ u kn,

N₁ – naknada za jednu tonu emisije CO₂ (u daljnjem tekstu: jedinična naknada),

E – količina emisije CO₂ u tonama u kalendarskoj godini,

k_k – korektivni koeficijent ovisan o količini i podrijetlu emisije.

Člankom 5. ove Uredbe su dane jedinične naknade za tonu emisije CO₂ u određenim godinama te je tako emisija za 2007. godinu iznosila 11 kn, a u sljedećim godinama je rasla na 14 kn te na 18 kn.

Korektivni poticajni koeficijent k_k izračunava se prema izrazu:

$$k_k = k_1 \times k_2 \times k_3 \times k_4 \quad (3)$$

u kojem je:

k₁ – korektivni koeficijent ovisan o godišnjoj količini emisije,

k₂ – korektivni koeficijent ovisan o podrijetlu emisije,

k₃ – korektivni poticajni koeficijent ovisan o ulaganju u projekte i programe energetske učinkovitosti i obnovljive izvore energije,

k₄ – korektivni poticajni koeficijent ovisan o izradi i provedbi programa smanjenja emisije CO₂ korištenjem najboljih raspoloživih tehnika

Vrijednosti korektivnih koeficijenata se mogu vidjeti u članku 8. i članku 9. ove Uredbe.

4.5. Uredba o dražbi emisijskih jedinica stakleničkih plinova

Na dražbi se prodaju emisijske jedinice stakleničkih plinova u obliku dvodnevni promptnih ugovora te na njima ponuditelji podnose svoje ponude u jednom danom roku za nadmetanje. Oblik ponude je zadan u Uredbi, a ponudu na dražbi smije izravno podnositi samo osoba koja ispunjava određene uvjete nadmetanja. Jednom ponuditelju mogu biti dodijeljene emisijske jedinice stakleničkih plinova iz više država članica koje prodaju na istoj dražbi ako je to potrebno kako bi se dostigla količina emisijskih jedinica. Ovom Uredbom je opisan način na koji se prodaju emisije stakleničkih plinova.

Prema Odluci o dražbovatelju za obavljanje poslova dražbe emisijskih jedinica i izboru dražbenog sustava funkcija dražbovatelja dana je Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost te će on u ime Republike Hrvatske obavljati poslove dražbe emisijskih jedinica stakleničkih plinova Europske unije [21].

4.5.1. EU trgovanje

Europska Unija je 01. veljače 2005. godine pokrenula shemu trgovanja emisijama (EU ETS – eng. *European trading scheme*), najveći međunarodni sustav trgovanja emisija. U njemu sudjeluje preko 12 000 energetske intenzivnih postrojenja. Tržište emisija znači dodjeljivanje novčane vrijednosti po toni ekvivalentnog CO₂. U 2006. godini vrijednost svjetskih tržišta emisija iznosila je 22,5 milijardi eura, a trgovalo se s 1,6 milijardi tona CO₂ [21]. Uz EU ETS, Hrvatskoj je u mogućnosti i koristiti JI i CDM mehanizme kako bi smanjila svoje emisije. Putem EU ETS, tj. dražbom emisijama CO₂, poduzeća su u mogućnosti, ako su iz nekih razloga unapređenjem proizvodnje) smanjili svoju emisiju CO₂ te nisu premašili godišnju kvotu emisija CO₂, taj ostatak koji im je ostao do godišnje kvote prodati putem dražbe. Tada su tvrtke, koje su premašile svoju godišnju kvotu emisija CO₂, u mogućnosti otkupiti tu emisiju. Ako je to slučaj, onda se emisije CO₂ tvrtki koje su premašile svoju godišnju kvotu, pribrajaju emisiji CO₂ tvrtke koje su svoj prostor za emisiju ponudile putem dražbe.

4.6. Emisije CO₂ za Republiku Hrvatsku

Kao što je vidljivo, kada se govori o postrojenjima koje emitiraju CO₂ potrebno je veliku pozornost posvetiti kontroli njegove emisije. Potrebno je pravilno identificirati sve izvore emisija CO₂ te točno i u skladu sa zakonima Republike Hrvatske izračunati količinu emisija koje se javljaju prilikom proizvodnje. Republika Hrvatska se Kyoto protokolom obvezala prema Europskoj uniji, ali i prema svim ostalim potpisnicima tog protokola da će smanjiti svoje emisije CO₂. Upravo zbog toga su tvrtke koje vrše proizvodnju na području Republike Hrvatske dužne pratiti svoje emisije CO₂, te podatke dostavljati određenim vladinim tijelima. Svaka tvrtka je dužna plaćati svoje emisije CO₂, iznosom koja je određena zakonom jediničnom naknadom za emisiju jedne tone CO₂, a koja je 2014. godine iznosila 32,78 kn/t CO₂ [22]. Važno je napomenuti da maksimalan iznos koji određena tvrtka može emitirati ovisi direktno o vrsti proizvodnje, količini proizvedenog proizvoda kao i vrstama materijala koji služe kao sirovina, energenti, dodaci i sl. Zbog toga je „Planom raspodjele emisijskih kvota stakleničkih plinova u Republici Hrvatskoj“ detaljno opisana količina emisija stakleničkih plinova koju Republika Hrvatska godišnje smije emitirati.

Upravo zbog toga je svakom gospodarskom subjektu koje svojim djelatnostima proizvodi/emitira CO₂ dana maksimalna granica koje se mora pridržavati (tablica 3) za 2009. godinu:

Tablica 3. Godišnja kvota emisija CO₂ u tonama za neke gospodarske objekte u Republici Hrvatskoj [22]

Naziv	Naziv operatera	Osnovna djelatnost	Godišnja kvota emisija CO ₂ / t
HEP Sisak	HEP Grupa	Energetika	1.696.777
CMC Sisak	CMC Sisak	Metalna ind.	10.115
KRAŠ d.d.	KRAŠ d.d.	Prehrambena ind.	8.564

S obzirom na krivu procjenu emisija čeličane Sisak, za 2014. godinu odobrena je povišenje godišnje kvote emisija na 18.268 t CO₂ [23], koja je kasnije zbog uvođenja unapređenja sustava proizvodnje čelika kao i količine još dodatno povećana za 2015. godinu na 41.789 t CO₂ [24].

5. Čeličane i CO₂

Željezo je jedan od najstarijih otkrivenih materijala koji je imao značajnu ulogu u razvitku civilizacije. Ono je otkriveno prije otprilike 6000 godina u Aziji te se postupak prerade željeza proširio na cijeli svijet pa tako i na Europu. Pretpostavlja se da su Iliri bili prvi europski narod koji je proizvodio željezo. Mogućnost obrade željeza je narodima omogućio stvaranje kvalitetnijih oruđa i oružja pa samim time i razvoj tehnologije, a zbog toga se težilo dobiti kvalitetnije željezo, tj. kvalitetniji čelik. Zbog toga su se razvijale različite tehnologije s ciljem efikasnog i jeftinog dobivanja čelika što je dovelo do razvoja različitih postupaka dobivanja čelika (Besemerov postupak, Thomasov postupak i sl.) kao i do unaprjeđenja i moderniziranja čeličana – pogona u kojima se proizvodi čelik.

Danas postoje dva osnovna načina proizvodnje čelika, koji variraju s obzirom na raspoložive materijale, cijene goriva te još mnogo čimbenika:

1. Proizvodnja čelika u integralnim željezarama,
2. Pretaljivanje čeličnog otpada bez ili s nekim od proizvoda direktne redukcije [25].

Danas se čelik najčešće proizvodi pomoću kisikovih konvertora ili elektrolučnih peći a za dobivanje tog čelika su potrebne velike temperature, koje se postižu korištenjem električne energije ili sagorijevanjem goriva što dovodi do razvitka velike količine štetnih plinova. Upravo zbog toga, metalurška industrija uz transport, energetska i prehrambenu industriju, također možemo definirati kao jednog od glavnih krivaca za povećanje emisije CO₂ u svijetu.

5.1. Povijest elektrolučnih peći

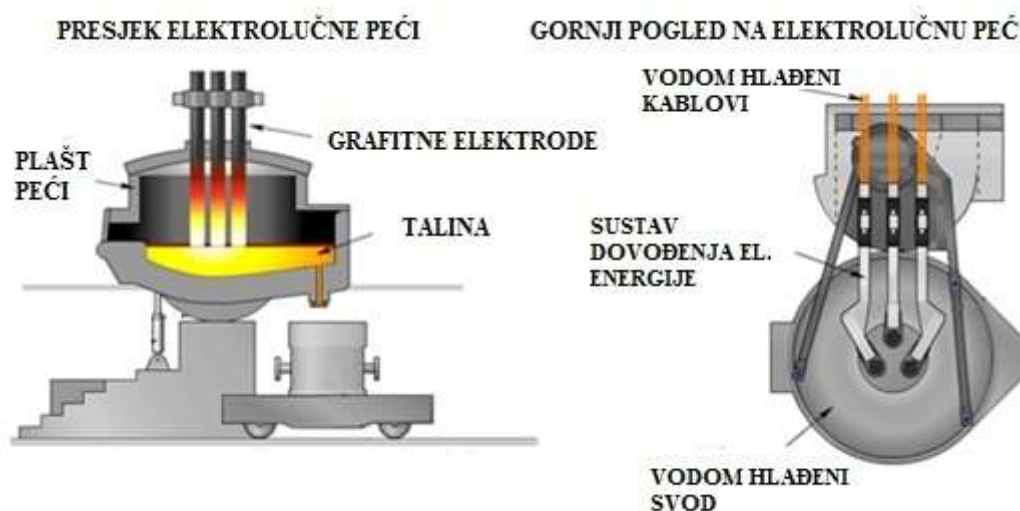
Električni luk, otkriven oko 1800. godine, omogućuje protjecanje električne struje (protok elektrona) od početne do završne točke. Početna točka, u kojoj počinje stvaranje električnog luka naziva se katoda, a završna točka, točka u kojoj završava električni luk, naziva se anoda. U električnom luku, energija potrebna za stvaranje ionizacije potječe od nekakvog vanjskog izvora, najčešće električne struje, te se ona prenosi kroz materijal stvarajući svjetlosnu i toplinsku energiju. Upravo proces stvaranja toplinske energije se pokušao primijeniti u metalurgiji te je prve pokuse provodio W. Siemens 1879. godine pokušavajući taliti teško taljive elemente električnim lukom. Ti su pokusi doveli do razvitka elektrolučnih peći te je prva industrijska elektrolučna peć puštena u rad 1906. godine u Njemačkoj. U početnim godinama primjene, elektrolučne peći su služile isključivo za proizvodnju plemenitih čelika. Pošto se postupak prerade čelika elektrolučnim pećima pokazao ekonomski efikasan, pogotovo u zemljama jeftine električne struje (npr. Japan, Švedska, Finska) počelo se znatno ulagati u razvoj elektrolučnih peći te su one jako brzo po produktivnosti počele približavati kisikovim konvertorima. Pošto elektrolučna peć kao uložak koristi većinom čelični otpad te manjim dijelom produkte direktne redukcije željeza, ona nikada nije bila konkurencija kisikovim konvertorima koji kao primarni uložak koriste sirovo željezo. Ta dva postupka se zapravo međusobno nadopunjuju. Vrijednosti nekih osnovnih pokazatelja rada tijekom razvoja ELP dani su u tablici 4.

Tablica 4. Vrijednosti nekih osnovnih pokazatelja rada tijekom razvoja ELP [25]

	1940.	1960.	1975.	1999.
Kapacitet, t	> 25	-	> 100	110
Produktivnost, t/h	> 10	> 40	> 80	82
Specifična snaga, kVA/t	> 200	> 300	> 500	863

5.2. Elektrolučna peć u proizvodnji čelika

Elektrolučna peć se koristi za proizvodnju čelika. Primarni uložak koji se pretaljuje u elektrolučnim pećima (slika 7) je čelični otpad (otpad iz čeličana, ostaci nastali tehnologijama oblikovanja čelika, čelični otpad kojemu je istekao vijek trajanja), a uz taj primarni uložak, u elektrolučnu peć se može ubaciti direktno reducirano željezo te ferolegure (čijim kontroliranim ubacivanjem možemo kontrolirati željeni kemijski sastav, a samim time i svojstva proizvedenog čelika). Za taljenje se mogu koristiti dvije vrste električne struje: izmjenična (eng. *alternating current*, AC) i istosmjerna (eng. *direct current*, DC). Primjena trofaznih AC elektrolučnih peći je znatno veća od primjene DC elektrolučnih peći.



Slika 7. Presjek i gornji pogled elektrolučne peći [26]

Peć se sastoji od sferične podnice, obložene vatrostalnim materijalom, na kojoj se nalazi cilindrični plašt te sferičnog svoda koji je vodom hlađen. Na svodu se nalaze tri otvora namijenjena za umetanje potrošnih grafitnih elektroda koje su pričvršćene alatom za stezanje. Takav mehanizam omogućuje neovisno podizanje i spužtanje svake elektrode, a hlađeni su vodom te oni također služe i kao kontakti za emitiranje električne struje. Plašt peći, kao i njezin svod, sastoje se od vodom hlađenih panela koji dobro podnose visoka mehanička i toplinska naprezanja te je njihova upotreba rezultirala velikom uštedom vatrostalnog materijala i time povećala trajnost svoda peći. Uz sve to, skraćeno je vrijeme taljenja za 5-10 minuta. Cijela peć je postavljena na mehanizam koji omogućuje njezino nagnjanje. Izlijevanje se mora obaviti što je brže moguće kako ne bi došlo do izlijevanja troske zajedno s talinom. Troska se mora izlijevati kroz poseban otvor za trosku [25].

Elektrolučna peć ima nekoliko gornjih i donjih otvora, u gornje otvore spadaju tri otvora za umetanje elektroda, jedan otvor za odvođenje otpadnih plinova te jedan otvor koji može

imati višestruku ulogu. U donje otvore spadaju otvori za izlivanje taline i troske. Pomoćna oprema kod elektrolučnih peći služi samo za ubrizgavanje plinova (najčešće kisik i argon) koji pomažu procesu taljenja elektročelika te za ubacivanje krutih tvari. Ubacivanjem ugljika te različitih inertnih plinova možemo postići intenzivno izgaranje ugljika te brži izlazak plinova kroz trosku čime stvaramo „pjenušavu trosku“ koja štiti vatrostalnu oblogu i panele peći od zračenja. To omogućava rad sa stabilnijim i duljim lukom što zapravo znači uštedu električne energije pošto je tada potrebna niža jakosti struje, a samim time i manja potrošnja elektroda.

5.3. Proizvodni postupak elektrolučnih peći

Proizvodnja ugljičnih i niskolegiranih čelika u elektrolučnim pećima sastoji se od 7 osnovnih faza:

- a) Obrada sirovih materijala, njihova prerada (ako je potrebno) i skladištenje,
- b) Punjenje,
- c) Elektrolučno taljenje uloška,
- d) Odvajanje taline i troske,
- e) Uzorkovanje i korekcijske aktivnosti,
- f) Izdvajanje troske,
- g) Izlivanje taline [27].

Sortiranje i pregrijavanje čeličnog otpada

Otpadni materijal se često skladišti na velikim, nenatkrivenim zemljanim površinama. Željezni otpadni materijal se prebacuje pomoću magneta ili dizalica u velike kontejnere, a tako „odabrani“ otpad mora sadržavati što manje neželjenih tvari. Ovisno o vrsti i kvaliteti procesiranog otpada, njegovo saniranje može dovesti do velikih organski i anorganskih emisija u određenim vremenskim uvjetima. Kod sortiranja otpadnog materijala također se mora paziti i na otpad koji direktno utječe na ljudsko zdravlje te ga je potrebno na siguran način ukloniti. Nakon sortiranja otpadnog materijala, pri čemu dobijemo željezni otpad koji se koristi kao sirovina za izradu čelika u elektrolučnim pećima, potrebno je predgrijavanje istog te je zbog toga u posljednjih par godina došlo do razvitka elektrolučnih peći opremljenih sistemima za predgrijavanje čeličnog otpada putem plina iz peći kako bi se uštedjelo što više energije. Predgrijavanje otpada se većinom koristi u državama s jeftinom električnom strujom. Takvo predgrijavanje se provodi ili u uložnim košarama ili u samoj peći.

Punjenje

Uložak koji se ubacuje u elektrolučnu peć je većinom čelični otpad, koji se u uložnim košarama miješa s dolomitom ili limonitom koji služi za dobivanje troske. Prilikom punjenja, elektrode se podižu u gornji položaj te dolazi do pomicanja svoda kako bi se uložak mogao ubaciti i proces se provodi u dva ili više koraka. U prvom koraku se ubacuje 50-60% uloška, peć se zatvara te počinje zagrijavanje i taljenje uloška. Nakon što se prvo punjenje rastalilo, peć se otvara te dolazi do drugog koraka rada peći gdje se ubacuje ostatak uložaka ili se cijeli proces može odvijati u više koraka. Naravno, ovisno o kapacitetu i izvedbi peći, postoje različiti načini punjenja što je dovelo do unaprjeđenja procesa punjenja kako bi se izbjeglo otvaranje svoda (samim time i gubici topline) odmah nakon/za vrijeme procesa taljenja. Jedan takav proces se naziva „Consteel process“ u kojem se čelični otpad ulaže u elektrolučnu peć kontinuirano pomoću horizontalnog sustava, a i omogućava protusmjerno predgrijavanje čeličnog otpada pomoću otpadnog plina peći.

Taljenje

Taljenje je glavni proces koji se odvija tako da se energija, koja može biti kemijska i električna, prenosi u unutrašnjost peći. Električna energija, koja najviše doprinosi procesu taljenja, se do čeličnog otpada dovodi putem grafitnih elektroda te se u početnim fazama taljenja koristi mala snaga sve dok elektrode ne prodru u čelični otpad. Pošto je čelični otpad u krutom stanju, kako bi se ubrzao taj proces prodiranja elektroda, manji i lakši komadi čeličnog otpada se postavljaju na vrh, dok teži i veći komadi na dno upravo zbog bržeg i lakšeg taljenja manjih komada što rezultira ubrzanjem ovog procesa. Pri početnom taljenju elektrolučni luk je jako nestabilan te postoje velike oscilacije u naponu struje te kada se atmosfera peći zagrije na radnu temperaturu dolazi i do stabiliziranja električnog luka peći. Slabiji napon se također koristi kako bi se spriječila šteta na vatrostalnom materijalu i svodu peći uslijed prevelike radijacije strujnog luka. Nakon prodiranja elektroda u talinu, električni luk postaje okružen talinom i čeličnim otpadom te se tada može povećati snaga kako bi se završilo taljenje. Drugi oblik energije, kemijska energija, se može u peć dovesti na više načina (gorionici kisika, kisikova koplja i sl.). Kada u peći postoji tekuća metalna talina kisik se pomoću kisikovih „kopalja“ može upuhivati u nju te će isti taj kisik reagirati s brojnim uključcima (Mn, Si, S, P...) egzotermno, tj. oslobađati će toplinu. Upotreba kisika u elektrolučnim pećima ima veliku ulogu:

- a) Kombinirano ubrizgavanje kisika i granuliranog ugljika omogućava formaciju pjenušave troske zbog stvaranja mjehurića CO te ta pjenušava troska štiti vatrostalni materijal peći [28].
- b) Koristi se kao sredstvo za odstranjivanje neželjenih elemenata (P, S),
- c) Kisik se također injektira u vrh peći za naknadno izgaranje (reagirajući sa CO i ugljikovodicima iz otpadnih plinova osigurava zadržavanje topline u peći) [27].

Rafinacija

Operacije rafinacije u elektrolučnoj peći su oduvijek bazirane na uklanjanju P, S, Al, Si, Mn, C, Cr. U zadnje vrijeme, posebna pažnja se obraća rafinaciji disociranih plinova, posebice dušika i vodika. Cijela rafinacija bazirala se na razini kisika u rastaljenoj metalnoj talini. S obzirom da nečistoće imaju afinitet prema kisiku od ugljika, one će se prije vezati sa kisikom te kao različiti spojevi (oksidi, sulfidi i sl.) odlaziti u trosku. Nakon što te nečistoće uđu u trosku one ne moraju nužno tamo i ostati tokom cijelog procesa. Pošto su ti procesi funkcije temperature taline, lužnatosti troske, viskoznosti troske, količini FeO u troski, itd. često dolazi do povratka nečistoća u talinu. Naravno, u elektrolučnoj peći je moguće dobiti čelik željene (pa čak i visoke) kvalitete no zbog niza ekonomskih razloga to se u praksi ne primjenjuje. Isplativije je cjelokupnu rafinaciju obaviti procesima sekundarne metalurgije.

Odvajanje taline i troske

Troska se odvaja pri kraju oksidacije i zagrijavanja, ali netom prije izlivanja metalne taline. Naginjanjem peći prema nazad troska izlazi kroz otvor za trosku stvarajući dimne plinove i prašinu. Troska u elektrolučnoj peći služi za uklanjanje nečistoća iz taline te je tijekom taljenja i rafinacije metalne taline poželjno ukloniti što više nečistoća (posebice P i S). Pošto fosfor ima tendenciju vraćanja iz troske u metalnu talinu prilikom povećanja temperature praksa je da se pri niskim izliva troska kako bi se onemogućio povratak fosfora u talinu. Često se u trosku injektira ugljik kako bi reagirao sa FeO, stvarajući CO i metalno željezo koje se iz troske vraća u talinu.

Izlijevanje

Kada se u peći postigne željena temperatura i kemijski sastav taline, peć se nagnje kako bi se čelik mogao izliti u lonac peć te prenositi na daljnju preradu. Tijekom procesa izlijevanja (slika 8) mogu se dodavati različite ferolegure (najčešće feroaluminiji, ferosilicij, feromangan).



Slika 8. Izlijevanje čelika iz elektrolučne peći [28]

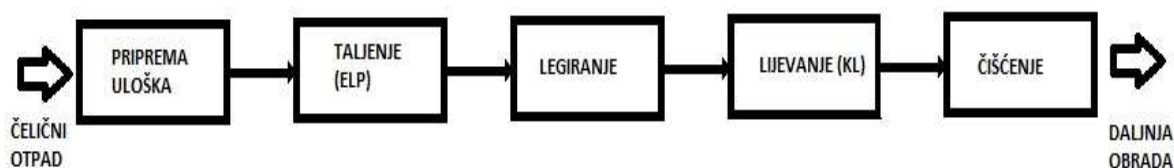
6. Primjer emisije CO₂ iz elektrolučnog postupka u čeličani Sisak

6.1. Opis procesa

Osnovne faze procesa proizvodnje čelika u čeličani pomoću elektrolučne peći su (slika 9):

1. Priprema uloška/čeličnog otpada,
2. Taljenje čeličnog otpada i dodataka u ELP,
3. Legiranje čelične taline u lonac peći (LP),
4. Kontinuirano lijevanje čelika u okruglice (KL),
5. Čišćenje i kontrola okruglica [29].

Ovaj proces počinje utovarom sortiranog čeličnog otpada te njegovog ulaganja u elektrolučnu peć gdje se obavlja taljenje. Poslije taljenja, talina se prebacuje u lonac peć (LP) gdje joj se regulira sastav, legira talina. Nakon toga se talina prebacuje u zagrijani ljevači lonac gdje se transportira na pogon za kontinuirano lijevanje čelika gdje se talina formira u okruglice koje prolaze kroz komoru za sekundarno hlađenje te njihovo rezanje na određenu duljinu.



Slika 9. Osnovne faze procesa proizvodnje čelika

Pošto se ovim postrojenjem proizvodi čelik, tj čelične okruglice, jasno je da pri tome procesu dolazi do emisije stakleničkih plinova. U čeličani, primarni izvor CO₂ je elektrolučna peć gdje se u njoj uz čelični otpad koristi i grafitna elektroda koja služi za uspostavljanje električnog luka. Također, postoje sredstva za naugljčavanje čelične taline (koks, karburit, antracit) kao i aditivi za izradu troske. Drugi značajan izvor CO₂ je lonac peć (LP). Kao izvor još postoji i kotlovnica za grijanje radnog prostora.

U tablici 5 dani su izvori CO₂ emisija ELP iz postrojenja čeličane za 2010. godinu.

Tablica 5. Izvori emisija CO₂ iz ELP iz postrojenja čeličane za 2010. godinu [29]

Naziv izvora emisije	Identifikacija	Porijeklo	Oznaka	Emisija CO ₂
				t
ELEKTROLUČNA PEĆ	Prirodni plin	glavni cjevovod	ELP	2906
	Graf.elektrode	skladište		1873
	Čel.otpad nabavljeni – staro željezo	skladište		12399
	Čel.otpad vlastiti	skladište		109
	Čel.otpad VBC	skladište		201
	Koks	skladište		4956
	Karburit	skladište		861
	Vapno	skladište		123
	Fluorit	skladište		1.74
	FeSiMn (ELP)	skladište		9.1
	FeSi (ELP)	skladište		1.81
	FeV (ELP)	skladište		0.36
	FeCr (ELP)	skladište		4.42
	FeMn (ELP)	skladište		0
LONAC PEĆ	Graf.elektrode	skladište	LP	74
	Vapno	skladište		0
	FeSiMn (LP)	skladište		0
	FeSi (LP)	skladište		0
	FeV (LP)	skladište		0
	FeCr (LP)	skladište		0
	FeMn (LP)	skladište		0
	FeTi (LP)	skladište		0
KONTINUIRANO LJEVANJE	Prirodni plin	glavni cjevovod	KL	4744
UKUPNO				28263.43

6.2. Izračun CO₂ za dani primjer

Izračun je načinjen na temelju proračuna te uzimajući u obzir kategoriju postrojenja, emisija CO₂ za pojedine donore ugljik koji su računati prema formuli [29]:

$$CO_2(emisije) = (ulaz - izlaz - otpad) \times pretvorbeni\ faktor(CO_2/C) \quad (4)$$

Količina ugljika koja ulazi u postrojenje je izražena kao ulaz, a količina ugljika koja izlazi iz postrojenja, uključujući ugljik u proizvodima, nusproizvodima i materijalima kao izlaz. Korišten je pretvorbeni faktor 3,664 t CO₂ po toni čelika.

Masena bilanca mora se izvesti zasebno za svaki pojedini maseni protok i to prema slijedećem obrascu:

$$emisija\ CO_2 = [(aktivnost_{ulaz} \times sadržaj\ ugljika_{ulaz}) - (aktivnost_{izlaz} \times sadržaj\ ugljika_{izlaz}) - (aktivnost_{otpad} \times sadržaj\ ugljika_{otpad})] \times 3,664 \quad (5)$$

Emisije CO₂ od prirodnog plina kao goriva u procesima izgaranja određivana je na osnovi potrošnje goriva svakog pojedinog izvora emisije.

U tablici 6 prikazani su podaci o potrošnje, varijablama potrošnje prirodnog plina i potrošnji sirovina tijekom kalendarske 2010. godine u čeličani

Tablica 6. Podaci o potrošnje, varijablama potrošnje prirodnog plina i potrošnji sirovina
[29]

IZVOR EMISIJE		JEDINICE	VRIJEDNOST
Prirodni plin			
Čeličana ELP	Potrošnja pr. plina	$m_n^3/\text{god.}$	1 525 726
	Emisijski faktor	t/TJ	56,1
Prirodni plin			
Kontinuirano lijevanje	Potrošnja pr. plina	$m_n^3/\text{god.}$	2 490 896
	Emisijski faktor	t/TJ	56,1
SIROVINE			
Čelični otpad (vlastiti)	Potrošnja	t/god.	13 625
	Sadržaj C	tC/t	0,0022
	Pretvorbeni faktor		3,664
Staro željezo (čelični otpad – nabavljen)	Potrošnja	t/god.	82 660
	Pretvorbeni faktor		3,664
Graf. elektrode (ELP)	Potrošnja	t/god.	624
	Emisijski faktor	tCO ₂ /t	3,0
Graf. elektrode (LP)	Potrošnja	t/god.	24,7
	Emisijski faktor	tCO ₂ /t	3
Koks	Potrošnja	t/god.	1 554
	Emisijski faktor	tCO ₂ /t	3,19
Karburit	Potrošnja	t/god.	283
	Emisijski faktor	tCO ₂ /t	3,04
Vapno	Potrošnja	t/god.	5229
	Sadržaj CO ₂	tCO ₂ /t	0,0236
Flourit	Potrošnja	t/god.	95
	Sadržaj CaCO ₃	t CaCO ₂ /t	0,0133
Fe-V	Potrošnja	t/god.	55
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Si	Potrošnja	t/god.	290
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Si-Mn	Potrošnja	t/god.	1,8
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Mn	Potrošnja	t/god.	0
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Cr	Potrošnja	t/god.	18
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Si-Mn	Potrošnja	t/god.	0
	Pretvorbeni faktor		3,664
Fe-Ti	Potrošnja	t/god.	0
	Pretvorbeni faktor		3,664

a) Proračun emisije iz procesa proizvodnje čelika:

$$\text{CO}_2 (\text{koks}) = 1554 \times 3,19 = 4,96 \text{ kt/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{karburit}) = 283 \times 3,04 = 861 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{grafitne elektrode ELP}) = 624 \times 3 = 1,87 \text{ kt/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{grafitne elektrode LP}) = 24,7 \times 3 = 74 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{čelični otpad nabavljen-staro željezo}) = 82\,660 \times 0,15 = 12,4 \text{ kt/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{čelični otpad - vlastiti}) = 13\,625 \times 0,0022 \times 3,664 = 110 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{vapno}) = 5\,229 \times 0,0236 \times 1 = 0,123 \text{ kt/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{fluorit}) = 95 \times 0,0133 \times 0,44 = 0,56 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{Fe-V}) = 55 \times 0,0018 \times 3,664 = 0,36 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{Fe-Cr}) = 17,5 \times 0,069 \times 3,664 = 4,42 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{Fe-Si-Mn}) = 1,8 \times 0,0014 \times 3,664 = 9,1 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{Fe-Si}) = 290 \times 0,0017 \times 3,664 = 1,81 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{emisije ulaz}) = 20,408 \text{ kt/god}$$

Izračunate vrijednosti emisija CO_2 koja je posljedica sadržaja ugljika u izlaznim materijalima i otpadu su slijedeće:

$$\text{CO}_2 (\text{čelik}) = 103\,427 \times 0,0022 \times 3,664 = 834 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{tehn. otpad}) = 13614 \times 0,0022 \times 3,664 = 110 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{troska}) = 10314 \times 0,0005 \times 3,664 = 19 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{prašina}) = 1299 \times 0,004 \times 3,664 = 19 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{cunder}) = 147 \times 0,0022 \times 3,664 = 1 \text{ t/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{emisije izlaz}) = 0,98 \text{ kt/god}$$

b) Proračun emisije od procesa izgaranja prirodnog plina:

$$\text{CO}_2 (\text{prirodni plin}) = \frac{\text{potrošnja} \times \text{donja ogrjevna vrijednost} \times \text{emisijski faktor} \times \text{oksidacijski faktor}}{\quad} \quad (6)$$

Pogon Čeličana:

$$\text{ELP: CO}_2 (\text{prirodni plin}) = 1\,525\,726 \times 34 \times 56,1 \times 1 = 2,91 \text{ kt/god}$$

Kontinuirano lijevanje:

$$\text{CO}_2 (\text{prirodni plin}) = 2\,490\,896 \times 34 \times 56,1 \times 1 = 4,75 \text{ kt/god}$$

$$\text{CO}_2 (\text{prirodni plin, ukupno}) = 7,66 \text{ kt/god}$$

c) Ukupna emisija:

$$\text{CO}_2 (\text{emisija ukupno}) = \text{CO}_2 (\text{emisije ulaz}) - \text{CO}_2 (\text{emisije izlaz}) + \text{CO}_2 (\text{prirodni plin}) \quad (7)$$

$$\text{CO}_2 (\text{emisija ukupno}) = 20,408 - 0,98 + 7,66 = 27,088 \text{ kt/god}$$

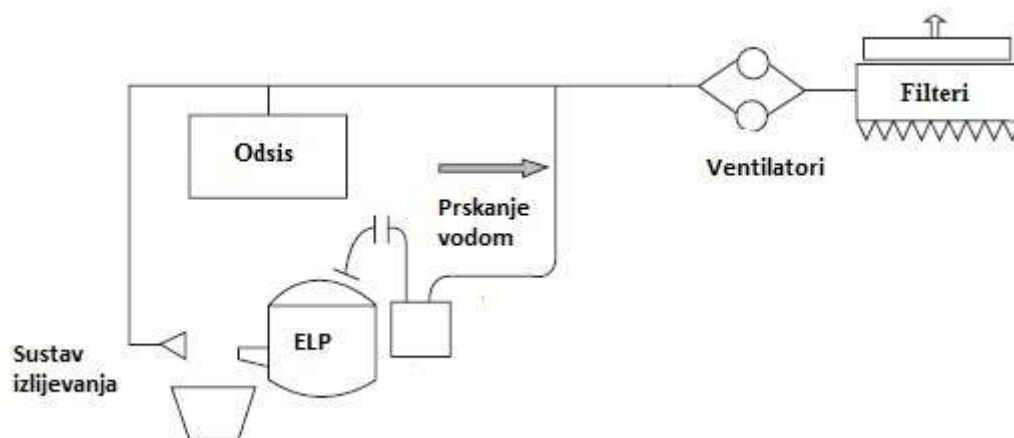
Ukupna emisija CO_2 za danu čeličanu iznosi 27.088 t/ godini.

7. Moderna kontrola ispušnih plinova

U početku, elektrolučne peći su radile bez ikakve kontrole emisija, a primarni cilj je bio unapređivanje procesa koji se odvijaju u pećima kako bi se povećala produktivnost. Zbog stvaranja ogromne količine štetnih otpadnih plinova počelo se raditi na unaprjeđivanju i ugradnju novih sustava za kontrolu emisije plinova, a kombinacija ekološkog i ekonomskog aspekta dovela je do kvalitetnijih i ekonomičnijih elektrolučnih peći. Moderni sustavi kontrole otpadnih plinova su dizajnirani kako bi minimalizirali stvaranje štetnih plinova te kako bi se osiguralo njihovo saniranje prije izlaska u okoliš [30].

7.1. Sustav direktnog hvatanja ispušnih plinova

Sustav direktnog hvatanja otpadnih plinova je najpoznatiji sustav kontrole otpadnih u elektrolučnim pećima. Ovaj sustav radi na principu zadržavanja, hlađenja i sakupljanja molekula, a shema tipičnog sustava za hvatanje otpadnih plinova prikazan je na slici 10.



Slika 10. Shema sustava direktnog hlađenja otpadnih plinova [30]

Glavne prednosti sustava direktnog hvatanja otpadnih plinova su:

1. Manji volumen otpadnih plinova,
2. Najefektivnija metoda saniranja otpadnih plinova,
3. Ne utječe na procese taljenja,
4. Male dimenzije.

Nedostaci sustava direktnog hvatanja otpadnih plinova su:

1. Potrebna veća energija
2. Teško kontroliranje pritiska u peći zbog porasta koncentracije plinova

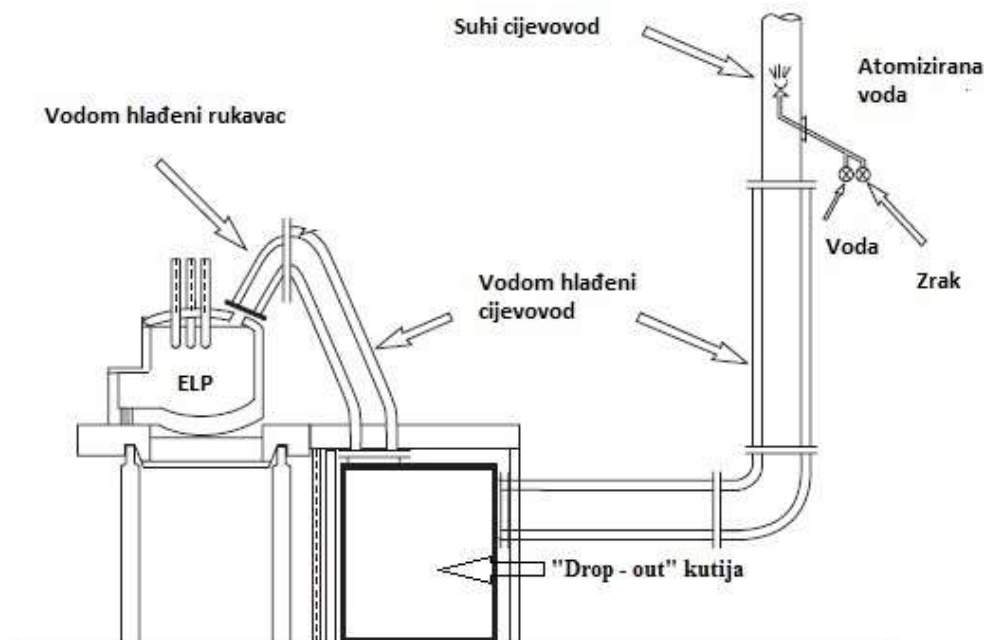
Pri dizajniranju sistema za kontrolu otpadnih plinova potrebno je uzeti u obzir sljedeće procese: procesi koji se odvijaju u peći (kemijske reakcije), procese zadržavanja otpadnih plinova, procese koji se odvijaju u samom sustavu za kontrolu otpadnih plinova. Dizajn tih sustava uključuje detaljnu materijalnu i energetske bilancu elektrolučne peći kako bi se ustanovila osnovna količina plina i topline koja napušta peć.

7.2. Hlađenje plina

Plin se u elektrolyčnim pećima može hladiti na tri načina:

1. Hlađenje isparavanjem – ono se sastoji od uprskivanja atomizirane vode u tok otpadnih plinova, a voda će ispariti, apsorbirajući velike količine energije. Stupanj isparavanja ovisi o: količini atomiziranog zraka, stupnju toka vode te veličini kapljica vode. Ovo je najefektivnije hlađenje zbog toga što smanjuje volumen plina te samim time utječe na cijenu konstrukcije i povećava količinu koju ventilator može povući;
2. Hlađenje zrakom – ovaj postupak se sastoji od upuhivanja zraka u sustav direktnog hlađenja otpadnih plinova kako bi se ti otpadni plinovi ohladili te pri tome dolazi do povećanja volumena otpadnih plinova, a zbog toga ovaj način nije ekonomičan;
3. Bezkontaktno hlađenje – ova vrsta hlađenja se sastoji od korištenja hladitelja koji su montirani u sustav hlađenja te oni prihvaćaju toplinu otpadnih plinova, pošto je njihova temperatura znatno niža od one od otpadnih plinova, te oni tu toplinu transportiraju van peći.
- 4.

Daljnje hlađenje se odvija kako bi bilo moguće korištenje filtera. Brzine strujanja plinova u cjevovodima sustava za direktno hlađenje otpadnih plinova bitno utječu na ekonomičnost i funkcionalnost procesa te ako je brzina prevelika, doći će do pada tlaka te većeg trošenja cjevovoda. Slikom 11 je prikazan sustav direktnog hlađenja otpadnih plinova.



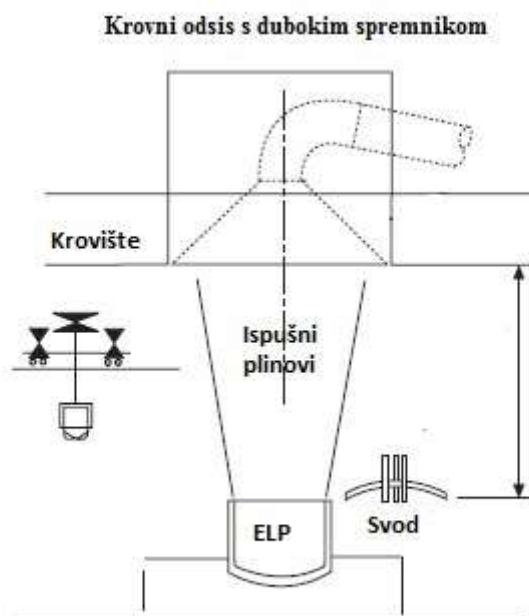
Slika 11. Sustav direktnog hlađenja otpadnih plinova [30]

7.3. Kontrola emisija

U narednom tekstu je dan pregled mogućnosti kontrola emisija koje se javljaju prilikom punjenja peći, izlivanja taline te pri izdvajanju troske.

7.3.1. Krovni odsisi

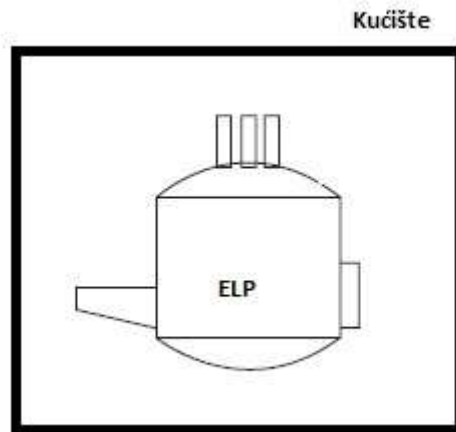
Oni su se primarno koristili za hvatanje primarnih emisija, no razvitkom i povećanjem operacija pri proizvodnji čelika postali su najbolje rješenje za hvatanje sekundarnih emisija. One su smještene iznad peći, a njihova sposobnost sakupljanja otpadnih plinova ovisi o: volumenu, obliku, veličini, orijentaciji, visini, količini prepreka između ispusta dimnih plinova i odsisa. Često se koristi više odsisa koji su zaduženi za sakupljanje otpadnih plinova kod određenog procesa u elektrolučnoj peći (npr. jedan odsis se koristi kod izlivanja taline, dok se drugi koristi kod punjenja elektrolučne peći). Najveći problem kod takvog sakupljanja otpadnih plinova je toplinski gradijent koji je prisutan u postrojenju te smanjenjem tog gradijenta se postiže efikasnije sakupljanje otpadnih plinova ovim sustavom. Drugi problem je bio nemogućnost prihvaćanja većih količina otpadnih plinova pa su se zbog toga počeli dizajnirati odsis s dubokim spremnikom koji skladište otpadne plinove koji nisu u mogućnosti, zbog prezasićenja sustava, izaći iz njega (slika 12).



Slika 12. Shematski prikaz smještaja krovnog odsisa [30]

7.3.2. Kućišta peći

Kućišta peći (slika 13) su smještena na podu čeličane te potpuno okružuju peć dok omogućavaju nesmetan rad čeličane (punjenje peći, izlivanje taline). Omogućuju potpuno sakupljanje otpadnih plinova dok u isto vrijeme nemaju nikakav utjecaj na metalurške procese u elektrolučnoj peći, a uz to smanjuju i buku. Upotrebom kućišta može se uštedjeti i do 20 kWh/t.



Slika 13. Prikaz kućišta peći [30]

7.4. Postupak trajnog vezanja CO_2 u karbonate pomoću troske iz elektročeličane

Pošto se u elektročeličanama kao nusproizvod dobiva troska, napravljena su istraživanja te je utvrđeno da je ona pogodan materijal za vezanje CO_2 . Upuhivanjem CO_2 u trosku se smanjuje emisija CO_2 u okoliš te uz to nastaju i termodinamički stabilni i ekološki prihvatljiviji produkti određene tržišne vrijednosti. Postupak se temelji na pripremi vodene suspenzije troske koja je u stalnom kontaktu s plinovitim CO_2 tijekom određenog vremena uz stalno miješanje te se na taj način CO_2 veže na trosku i s time je omogućeno smanjenje njegove emisije [31].

7.5. Izdvajanje i spremanje CO_2

Jedna od opcija za smanjenje emisija CO_2 je njegovo izdvajanje i spremanje. Ovo je jedna od metoda u nastajanju koja pokazuje potencijal s ciljem uravnoteženja klime u narednim godinama. Trenutno se razvija te se pokušava primijeniti na industrijske procese, posebno na proizvodnju željeza i čelika.

Ovaj proces se sastoji od 3 koraka [27]:

1. Hvatanje CO_2 te njegova separacija od ostalih ispušnih plinova,
2. Transport CO_2 – CO_2 se stlači u tekuće stanje te se transportira na mjesta za pohranjivanje,
3. Pohranjivanje CO_2 u geološkim formacijama (npr. iskorišteni rudnici).

7.6. Biomasa

Biomasa kao jedan od izvora goriva s ciljem dobivanja električne energije i kao zamjena za fosilna goriva se isto može u budućnosti koristiti kao jedno od rješenja u smanjenju emisije CO_2 . Količina emisije CO_2 nastala korištenjem biomase u navedenu svrhu je jednaka onoj koliko je potrebno CO_2 da bi ta ista ponovno narasla.

7.7. Ostali faktori koji mogu utjecati na smanjenje CO i CO₂

Ostali faktori koji utječu na smanjenje CO i CO₂ su [30]:

- Korištenje malih izlaznih brzina iz vodom hlađenog rukavca a istovremeno korištenje visokih brzina u vodom hlađenim cjevovodima
- Korištenje preciznog i pouzdanog sustava kontrole kvalitete u peći
- Osigurati što veći stupanj oksidacije
- Osigurati dovoljan kapacitet sustava za hlađenje otpadnih plinova
- Injektirati ugljik na granici metalna kupka/troska
- Koristiti naknadnu oksidaciju za spaljivanje CO u peći
- Upuhivati kisik što je prije moguće – ovo širi nastajanje CO kroz cijeli proces taljenja te smanjuje toplinsko opterećenje sustava direktnog hlađenja otpadnih plinova.

8. Zaključak

U Zemljinoj atmosferi postoje plinovi, prirodnog i antropogenog podrijetla, koji imaju sposobnost reflektiranja zračenja te ih nazivamo stakleničkim plinovima. Zbog jakog industrijskog razvoja, posebice tokom industrijske revolucije, povećana je antropogena količina stakleničkih plinova u atmosferi Zemlje što je dovelo do neželjenog povećanja temperature planete Zemlje i stvorilo problem danas poznat pod nazivom „efekt staklenika“.

Pojava „efekta staklenika“ dovela je do potpisivanja Kyoto protokola, internacionalnog sporazuma kojim se članice obvezuju na smanjenje emisije stakleničkih plinova pod pretpostavkom da globalno zatopljenje postoji te da je ono uzrokovano antropogenim aktivnostima. Ovim protokolom su identificirane industrije koje zagađuju atmosferu svojom emisijom stakleničkih plinova (ugljikov dioksid, metan, dušikov oksid, fluorirani plinovi) te uvedeni mehanizmi kojima je moguće smanjiti emisiju CO₂. Pod tu industriju spada i metalurška industrija dobivanja čelika elektrolučnim postupkom.

Za dani primjer iz prakse dobivanja čelika elektrolučnim postupkom, gdje je uključena elektrolučna peći i lonac peć, ukupna emisija CO₂, uzimajući u obzir sve čimbenike (korištena goriva, procesi, korektivni faktori itd.) iznosi 27 088 t po godini. S obzirom na tadašnje zadane granične vrijednosti emisija vidljivo je da je prekoračena dozvoljena količina emisija CO₂ te je bilo potrebno plaćati sankcije. Kako je krivo procjenjena granična vrijednost emisija bilo je potrebno podnositi žalbe kako bi se napravila nova i kvalitetnija procjena emisija. Tek 2015. godine je donesena nova kvota u kojoj je vidljivo drastično povećanje na 41 789 t CO₂ po godini.

Za kontroliranje i smanjenje emisije CO₂ postoje mnoge tehnologije koje se mogu primijeniti: korištenjem direktnog hvatanja ispušnih plinova, hlađenjem tih plinova, kontrolom sekundarnih emisija putem krovnih kapuljača ili kućistima peći. Uz to postoje još mnoge metoda koje se baziraju na poboljšanju procesa i povećanju iskoristivosti svih elemenata procesa, poput postupaka trajnog vezanja CO₂ u karbonate (Ca,Mg)CO₃ pomoću troske iz elektročeličane ili korištenjem biomase u energetske svrhe.

9. Literatura

1. J.F.B. Michell, *The „greenhouse“ effect and climate change*, American Geophysical Union, (1989), 116
2. <http://acmg.seas.harvard.edu/people/faculty/djj/book/bookchap7.html> (08.07.2015.)
3. <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html> (08.07.2015.)
4. B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer, *Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, (2007)
5. J.G. Canadell, C. Le Quéré, M.R. Raupach, C.B. Field, E.T. Buitenhuis, P. Ciais, T.J. Conway, N.P. Gillett, R.A. Houghton, G. Marland, *Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks*, PNAS, (2007)
6. http://cdiac.ornl.gov/ftp/ndp030/global.1751_2011.ems, (08.07.2015)
7. A. Neftel, H. Friedli, E. Moore, H. Lotscher, H. Oeschger, U. Siegenthaler, and B. Stauffer. 1994. *Historical carbon dioxide record from the Siple Station ice core*. pp. 11-14. In T.A. Boden, D.P. Kaiser, R.J. Sepanski, and F.W. Stoss (eds.) *Trends'93: A Compendium of Data on Global Change*. ORNL/CDIAC-65. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. USA and C.D. Keeling and T.P. Whorf. 2001. Carbon Dioxide Research Group, Scripps Institution of Oceanography, University of California, La Jolla, California 92093-0444, USA
8. T.K. Valsaraj, R.R. Kommalapati, *Atmospheric Aerosols, Characterization, Chemistry, Modeling and Climate*, American Chemical Society, Washington, (2009)
9. https://www.google.hr/search?q=aerosol+composition&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0CAcQ_AUoAWoVChMlv8vJ_cXoxwIVgg0sCh34OARH&biw=1600&bih=789#imgrc=mNK3dJ42LbCdIM%3A (09.09.2015.)
10. M. Maslin, *Global warming, a very short introduction*, Oxford University Press, (2004.), 4-10
11. http://unfccc.int/resource/docs/publications/08_unfccc_kp_ref_manual.pdf (29.08.2015.)
12. http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/emissions_trading/items/2731.php (29.08.2015.)
13. http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/clean_development_mechanism/items/2718.php (29.08.2015.)
14. http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/joint_implementation/items/1674.php (29.08.2015.)
15. Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, *Nacrt prijedloga zakona o potvrđivanju Izmjene iz Dohe Kyotskog protokola uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime, s Konačnim prijedlogom zakona*, Zagreb, (2015.), 3-5, 10
16. Ministarstvo zaštite okoliša i prirode, *Nacrt prijedloga zakona o potvrđivanju izmjenu iz Dohe Kyotskog protokola uz okvirnu konvenciju Ujedinjenih Naroda o promjeni klime, s nacrtom konačnog prijedloga zakona*, Zagreb, (2015.), 10
17. *Uredba o emisijskim kvotama za određene onečišćujuće tvari u zraku u Republici Hrvatskoj*, (NN br. 108/13)
18. *Uredba o graničnim vrijednostima emisija onečišćujućih tvari u zraku iz nepokretnih izvora*, (NN br. 117/12)
19. *Uredba o informacijskom sustavu zaštite okoliša*, (NN br. 68/08)

20. *Uredba o jediničnim naknadama, korektivnim koeficijentima i pobližim kriterijima i mjerilima za utvrđivanje naknade na emisiju u okoliš ugljikovog dioksida*, (NN br. 73/07)
21. *Odluka o dražbovatelju za obavljanje poslova dražbe emisijskih jedinica i izboru dražbenog sustava*, (NN br. 84/14)
22. http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_08_105_2024.html (09.09.2015.)
23. New entrance and closure file, EU, 2014. (na uvid)
24. Ministarstvo za zaštitu okoliša, „*Po rješenju Ministarstva za zaštitu okoliša za dodjelu besplatnih emisijskih jedinica za 2015. godinu*“ za subjekt željezare korišten u primjeru, (na uvid)
25. M. Gojić, *Metalurgija čelika*, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, (2005.) 244-270
26. <http://ietd.iipnetwork.org/content/electric-arc-furnace> (29.09.2015.)
27. R. Remus, Miguel A. Aguado Monsonet, S. Roudier, D. Sanco, Best Available Techniques (BAT), European Commission, (2013.).
28. http://metallurgymachine.com/big_img.html?etw_path=http://metallurgymachine.com/7-1-3-40ton-electric-arc-furnace.html&big_etw_img=product/7-1-3b.jpg (29.08.2015.)
29. T. Sofilić, *Plan praćenja emisija stakleničkih plinova*, Sisak, (2011.) 5-21
30. J. A. Sanchez Fernandez, *The Making Shaping and Treating of Steel*, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, (1998.), 579 – 585
31. Državni zavod za intelektualno vlasništvo, Hrvatski glasnik intelektualnog vlasništva, (2014.), HR P20110949 B3

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Mario Grd
Adresa: Savskih žrtava 6A
Grad: Sisak
Država: Republika Hrvatska

Obrazovanje

Osnova škola: Osnovna škola Ivana Kukuljevića
Srednja škola: Matematička gimnazija Sisak
Sveučilište: student, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak

Vještine

Strani jezik: engleski jezik
Poznavanje rad na računalu
Vozačka dozvola B kategorije